

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-193645

(P2017-193645A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/16 (2014.01)	C O 9 D 11/16	4 J O 3 9
B43L 25/00 (2006.01)	B 4 3 L 25/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2016-85131 (P2016-85131)
 (22) 出願日 平成28年4月21日 (2016.4.21)

(71) 出願人 303022891
 株式会社パイロットコーポレーション
 東京都中央区京橋二丁目6番21号
 (72) 発明者 福嶋 梓
 愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地
 株式会社パイロットコーポレーション内
 Fターム(参考) 4J039 BC50 BC54 BE01 BE03 BE04
 BE11 BE12 BE19 BE22 CA03
 DA05 EA44 FA04 GA21 GA28

(54) 【発明の名称】 筆記具用水性インキ組成物及びそれを収容したインキ収容体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ガラス製のインキ収容部に酸性染料を用いた筆記具用の水性インキを収容した場合であっても、経時によって析出物を生じることがなく、長期間安定したインキ組成を維持できる保存安定性に優れた筆記具用水性インキ組成物とそれを収容するインキ収容体の提供。

【解決手段】 酸性染料とナトリウムオマジンと水とからなり、インキ中のカルシウムイオン濃度が70ppm以下である筆記具用水性インキ組成物。前記筆記具用水性インキ組成物をガラス製インキ収容部に収容するインキ収容体。好ましくは、更に防腐剤を含む筆記具用水性インキ組成物。更に好ましくはナトリウムオマジンがインキ組成物中に0.01～1重量%含まれており、酸性染料がキサンテン骨格を有する化合物である筆記具用インキ組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

酸性染料とナトリウムオマジンと水とからなり、インキ中のカルシウムイオン濃度が 70 ppm 以下である筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 2】

防腐剤を含む請求項 1 記載の筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 3】

前記ナトリウムオマジンがインキ組成物全量中に 0.01 ~ 1 重量 % の範囲で含まれる請求項 1 又は 2 に記載の筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 4】

前記酸性染料がキサンテン骨格を有する請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の筆記具用水性インキ組成物。

【請求項 5】

前記請求項 1 乃至 4 のいずれかの筆記具用水性インキ組成物をガラス製インキ収容部に収容するインキ収容体。

【請求項 6】

前記インキ収容部がソーダ石灰ガラスである請求項 5 に記載のインキ収容体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は筆記具用水性インキ組成物とインキ収容体に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、万年筆やマーキングペン等の筆記具に使用される補充用インキは、重厚感のある陶器やガラス等の瓶製容器に収容されたインキ収容体として提供されている（例えば、特許文献 1，2 参照）。

特に、ガラス瓶は安価で成形が容易であり、所望の強度が得易いため、広く用いられているが、水性インキを収容した状態で長期間経時することで、僅かではあるが水とガラスが反応してナトリウムやカルシウム等のアルカリ成分が溶出することが知られている。特に、廉価で汎用性の高いソーダ石灰ガラスにおいてはその傾向が顕著である。

そのため、酸性染料を用いた水性インキでは、酸性染料が溶出したアルカリ成分（カルシウム）と反応して析出物が形成され易く、該インキを使用した筆記具においては、析出物による目詰まりに伴った筆記不良を生じることがある。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開 2011 - 56828 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 37085 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

本発明は、ガラス製のインキ収容部に酸性染料を用いた筆記具用の水性インキを収容した場合であっても、経時によって析出物を生じることがなく、長期間安定したインキ組成を維持できる保存安定性に優れた筆記具用水性インキ組成物とそれを収容するインキ収容体を提供するものである。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

本発明の筆記具用水性インキ組成物は、酸性染料とナトリウムオマジンと水とからなり、インキ中のカルシウムイオン濃度が 70 ppm 以下であることを要件とする。

更に、防腐剤を含むこと、前記ナトリウムオマジンがインキ組成物全量中に 0.01 ~

10

20

30

40

50

1 重量%の範囲で含まれること、前記酸性染料がキサンテン骨格を有することを要件とする。

更には、前記筆記具用水性インキ組成物をガラス製インキ収容部に収容するインキ収容体を要件とし、前記インキ収容部が、ソーダ石灰ガラスであることを要件とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明により、ガラス瓶等のガラス製インキ収容部に水性染料インキを収容した際に、長期間の保管でガラスからカルシウム成分が溶出した場合であっても、酸性染料との反応を抑制できるため、析出物を生じることなく、安定したインキ組成を長期間維持できる。そのため、酸性染料を使用した水性インキに対して、汎用性の高いソーダ石灰ガラスを用いることが可能となるため、ガラス瓶を用いてデザイン性に富んだ複雑な形状のインキ収容体を安価に製造できる。

10

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明の筆記具用水性インキ組成物は、酸性染料とナトリウムオマジンと水とから少なくとも構成されており、ナトリウムオマジンの作用によって酸性染料がインキ中のカルシウム成分と反応することが抑制できるため、インキ収容部等を構成するガラスから経時によってカルシウム成分がインキ中に溶出した場合であっても、析出物の発生を抑制することが可能となる。

20

通常、水性インキ中のカルシウムイオン濃度は、0～5ppm程度であり、5ppmを超えると酸性染料を用いた系では析出物を発生する傾向がある。また、前記系に対して故意に多量のカルシウム成分を添加することで、インキ中のカルシウムイオン濃度が5ppmを超えたとしても、ナトリウムオマジンを用いた系では70ppm以下であれば析出物の発生を抑制し、カルシウムイオンをインキ中に維持できることを見出した。そのため、前述した通常の水性インキであれば、ガラス製インキ収容部に長期保管した場合であっても、酸性染料を用いることが可能となり、経時安定性も維持できる。

【0008】

前記ナトリウムオマジンは、オマジン(2-メルカプトピリジン-N-オキシド)のアルカリ金属誘導体の一種であり、通常は防腐剤として用いられている。

酸性染料と併用することで、ナトリウムオマジンが水性媒体中でカルシウムイオンに作用し、カルシウムが酸性染料と反応することを抑制するため、長期に亘って析出物の発生を防止することが可能となる。そのため、ガラス瓶等、経時によりカルシウム等のアルカリ成分を溶出する材料からなるインキ収容部に保管される書記用インキ等において、特に有用である。

30

【0009】

前記ナトリウムオマジンはインキ組成物全量中に0.01～1重量%、好ましくは0.02～0.7重量%の範囲で用いられる。

0.01重量%未満ではカルシウム濃度が大きくなった際に析出抑制効果が向上され難く、1重量%を超えて添加しても析出抑制効果の向上は認められないので、これ以上の添加を要しない。

40

【0010】

前記酸性染料は、カルボキシル基や水酸基等、水への溶解性が比較的低い置換基を有するため、長期的に溶出するガラス由来のアルカリ成分(特にカルシウム)と反応して水に不溶な塩を形成し易い。

前記酸性染料として具体的には、ニューコクシン(C.I.16255)、タートラジン(C.I.19140)、アシッドブルーブラック10B(C.I.20470)、ギニアグリーン(C.I.42085)、ブリリアントブルーFCF(C.I.42090)、アシッドバイオレット6B(C.I.42640)、ソルブルブルー(C.I.42755)、ナフタレングリーン(C.I.44025)ニグロシン(C.I.50420)、アシッドフラビン(C.I.56205)等が用いられる。

50

【 0 0 1 1 】

特に、酸性染料のうち、キサンテン骨格を有する染料（キサンテン系染料）を用いた場合には、析出傾向が高く、本発明がより有利なものとなる。

前記キサンテン系染料としては、例えば、アシッドレッド 87（エオシン）、アシッドレッド 92（フロキシ）、アシッドレッド 51（エリスロシン）、アシッドレッド 94（ローズベンガル）、アシッドレッド 52、アシッドレッド 289、アシッドレッド 388、アクリジンレッド（C.I. 45000）、ローダミン 110、ローダミン 123、ローダミン 6G（C.I. ベーシックレッド 1）、ローダミン 6G エキストラ、ローダミン 116、ローダミン B（C.I. 45170）、テトラメチルローダミン過塩素酸塩、ローダミン 3B、ローダミン 19、スルホローダミン、ピロニン G（C.I. 45005）、ローダミン S（C.I. 45050）、ローダミン G（C.I. 45150）、エチルローダミン B（C.I. 45175）、ローダミン 4G（C.I. 45166）、ローダミン 3GO（C.I. 45215）、スルホローダミン G 等が挙げられる。

また、前記染料を含む着色樹脂粒子（具体的にはキサンテン系染料を樹脂マトリックス中に固溶体化してなる）や、ローダミンレーキ 6G、ローダミンレーキ B（C.I. 45170：2）、ローダミンレーキ Y（C.I. 45160：1）等の顔料も比較的類似の傾向にある。

【 0 0 1 2 】

更に、酸性染料とともに、水性媒体に溶解もしくは分散可能な塩基性染料や直接染料等の染料や顔料を着色剤として併用することもできる。

塩基性染料としては、クリソジン（C.I. 11270）、メチルバイオレット FN（C.I. 42535）、クリスタルバイオレット（C.I. 42555）、マラカイトグリーン（C.I. 42000）、ピクトリアブルー FB（C.I. 44045）、アクリジンオレンジ NS（C.I. 46005）、メチレンブルー B（C.I. 52015）等が用いられる。

直接染料としては、コンゴーレッド（C.I. 22120）、ダイレクトスカイブルー 5B（C.I. 24400）、バイオレット BB（C.I. 27905）、ダイレクトデュープブラック EX（C.I. 30235）、カヤラスブラック G コンク（C.I. 35225）、ダイレクトファストブラック G（C.I. 35255）、フタロシアニンブルー（C.I. 74180）等が用いられる。

【 0 0 1 3 】

前記顔料としては、カーボンブラック、群青などの無機顔料や銅フタロシアニンブルー、ベンジジンイエロー等の有機顔料の他、予め界面活性剤等を用いて微細に安定的に水媒体中に分散された水分散顔料製品等が用いられ、例えば、C.I. Pigment Blue 15：3B〔品名：S.S. Blue GLL、顔料分 22%、山陽色素株式会社製〕、C.I. Pigment Red 146〔品名：S.S. Pink FBL、顔料分 21.5%、山陽色素株式会社製〕、C.I. Pigment Yellow 81〔品名：TC Yellow FG、顔料分約 30%、大日精化工業株式会社製〕、C.I. Pigment Red 220/166〔品名：TC Red FG、顔料分約 35%、大日精化工業株式会社製〕等を挙げることができる。

蛍光顔料としては、各種蛍光性染料を樹脂マトリックス中に固溶体化した合成樹脂微細粒子状の蛍光顔料が使用できる。

その他、パール顔料、金色、銀色のメタリック顔料、蓄光性顔料、修正ペン等に用いられる二酸化チタン等の白色顔料、アルミニウム等の金属粉、更には熱変色性組成物、光変色性組成物、香料等を直接又はマイクロカプセル化したカプセル顔料等を例示できる。

【 0 0 1 4 】

更に、防腐剤を用いることもできる。

通常、ナトリウムオマジンは防腐剤として用いられているが、本発明においては析出物抑制効果を付与するために用いられるため、汎用の防腐剤を用いることが好適である。

前記防腐剤としては、例えば、フェノール、ペンタクロロフェノールナトリウム、1,

10

20

30

40

50

2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン、2, 3, 5, 6 - テトラクロロ - 4 (メチルスルフォニル) ピリジン、ベンズイミダゾール系化合物、安息香酸、ソルビタン酸、デヒドロ酢酸のアルカリ金属塩等が挙げられる。

【0015】

更に必要に応じて、水に相溶性のある従来汎用の水溶性有機溶剤を用いることができる。具体的には、エタノール、プロパノール、ブタノール、グリセリン、ソルビトール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、チオジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、スルフォラン、2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン等が挙げられる。

尚、前記水溶性有機溶剤は一種又は二種以上を併用して用いることができ、2 ~ 60 重量%、好ましくは5 ~ 35 重量%の範囲で用いられる。

【0016】

更に、紙面への固着性や粘性を付与するために水溶性樹脂を添加することもできる。前記水溶性樹脂としては、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、スチレンマレイン酸共重合物、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、デキストリン等が挙げられる。前記水溶性樹脂は一種又は二種以上を併用することができ、インキ組成中1 ~ 30 重量%の範囲で用いられる。

【0017】

その他、必要に応じて、キサンタンガム、ウェランガム、ゼータシーガム、ダイユータンガム、構成単糖がグルコースとガラクトースの有機酸修飾ヘテロ多糖体であるサクシノグリカン(平均分子量約100乃至800万)、グアーガム等の剪断減粘性付与剤、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、酢酸ソーダ等の無機塩類、水溶性のアミン化合物等の有機塩基性化合物等のpH調整剤、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、サポニン等の防錆剤、消泡剤、インキの浸透性を向上させるフッ素系界面活性剤やノニオン系界面活性剤を使用してもよい。また、ソルビット、マンニット、ショ糖、ぶどう糖、還元デンプン加水分解物、尿素、ピロリン酸ナトリウム等の他の湿潤剤を併用することもできる。

更に、潤滑剤を添加することができ、金属石鹸、ポリアルキレングリコール脂肪酸エステル、エチレンオキサイド付加型カチオン活性剤、リン酸エステル系活性剤、ジカルボン酸型界面活性剤、β - アラニン型界面活性剤、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールやその塩やオリゴマー、3 - アミノ - 5 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール、チオカルバミン酸塩、ジメチルジチオカルバミン酸塩、N - アシル - L - グルタミン酸とL - リジンとの縮合物やその塩等が用いられる。

【0018】

前記成分より構成される本発明の水性インキ組成物は、インキ中のカルシウム濃度が70 ppm以下であるが、前記カルシウムイオン濃度は、原子吸光光度計、ICP発光分光分析装置、蛍光X線分析装置等、汎用の分析装置を用いてインキ組成物を測定することで得られる値である。

【0019】

前記水性インキ組成物は、筆記具やインキカートリッジの他、補充用インキとして容器内に収容される。特に、ガラス製インキ収容部において、本発明の水性インキ組成物は優れた効果を発現する。

前記水性インキを収容するガラス製インキ収容部を備えた容器(インキ収容体)とは、ガラス瓶等、単一のガラス製品でできたものや、インキ収容部の外側に樹脂や木材、漆塗装等の外装(装飾)を施したものが使用できる。

【0020】

特に、ガラスの中でも廉価で成形性が高いソーダ石灰ガラスは、酸化ナトリウムや酸化カルシウムの含有量が高いため、アルカリ成分が溶出され易い(一般的なソーダ石灰ガラ

10

20

30

40

50

スの組成では、酸化アルカリ金属：１３～１６％、酸化アルカリ土類金属：１０～１３％で含有される）。尚、ガラスから溶出したアルカリ成分のうちカルシウムは、酸性染料が構造中に有するカルボキシル基や水酸基等の置換基と反応して水に不溶なカルシウム塩を生じるため、本発明の水性インキ組成物の効果が特に発揮される。

更に、前記ガラス製インキ収容部には、内部表面（インキと接触する部分）のアルカリ成分を抽出除去することを目的とした脱アルカリ処理を施すことにより、水と反応することでガラスから溶出するナトリウムやカルシウム等のアルカリ成分の発生を遅延、抑制させることができる。その他、同様の目的でシリコンコートやフッ素コート等の表面コート処理を施すこともできる。

【実施例】

10

【００２１】

以下に実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

以下の表に筆記具用水性インキの組成を示す。尚、表中の組成の数値は重量部を示す。また、カルシウムイオン濃度は蛍光Ｘ線分析装置〔島津製作所株式会社製、ＥＤＸ－７２０〕を用いて、０～５００ｐｐｍの範囲の９点からなるカルシウム水溶液を検量線として使用し、各インキにＲｈ線１５ｋＶを照射した際のカルシウムＫα線を測定した値である。

【００２２】

【表１】

20

原 料 名	注	実 施 例						比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
酸性染料A	(1)	2.0		2.0	2.0	2.0		2.0		2.0	2.0
酸性染料B	(2)		5.7				5.7		5.7		
酸性染料C	(3)				3.0					3.0	
ナトリウムオマジン		0.02	0.04	0.4	0.04	0.02	0.04				
塩化カルシウム (0.1%aq)						5.56	5.56				5.56
防腐剤	(4)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ジエチレングリコール		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
イオン交換水		95.68	91.96	95.3	92.66	90.12	86.4	95.7	92.0	92.7	90.14
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
カルシウムイオン濃度 [ppm]		0	0	0	0	20	20	0	0	0	15

30

【００２３】

表中の原料の内容について注番号に沿って説明する。

（１）Ｃ．Ｉ．アシッドレッド９２、製品名：フロキシン

40

（２）Ｃ．Ｉ．アシッドレッド８７、製品名：エオシン

（３）Ｃ．Ｉ．アシッドブルー９０、製品名：アシッドブルーＰＧ

（４）アーケミカルズジャパン社製、商品名：プロキセルＸＬ－２

【００２４】

インキの調製

水に各成分を添加し、２０でディスパーにて混合攪拌することで各インキを調製した。その際、比較例４のインキは析出物が発生していた。

【００２５】

インキ収容体の作製

市販のガラス瓶（ソーダ石灰ガラスを成形した容器）のインキ収容部に、実施例及び比

50

較例の各水性インキを30g注入した後、樹脂製キャップを螺着することで10個のインキ収容体を作製した。尚、比較例4のインキは析出物を除いて注入した。

前記インキ収容体を用いて以下の試験を行った。

【0026】

析出試験

各インキ収容体を50℃の環境下で8ヶ月放置した後、室温に戻した状態でインキ収容部底面の状況を目視により観察した。

前記試験の結果を以下の表に示す。

【0027】

【表2】

10

	実施例						比較例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
析出試験(50℃,8ヶ月)	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
カルシウムイオン濃度[ppm]	34	38	43	41	64	59	0	0	0	2

【0028】

尚、試験結果の評価は以下の通りである。

20

- ：経時前と同様に析出物は見られない。
- ×：析出物が発生している。